

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-211258

(43)Date of publication of application : 03.08.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 03-029562

(71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.01.1991

(72)Inventor : URANO FUMIYOSHI
NAKAHATA MASAOKI
FUJIE HIROTOSHI
ONO KEIJI

(30)Priority

Priority number : 02 19611

Priority date : 30.01.1990

Priority country : JP

02 19612

30.01.1990

02 19614

30.01.1990

JP

02 19617

30.01.1990

02329552

30.11.1990

JP

JP

JP

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive type resist material which possesses the high transmissivity for the far infrared light and KrF excimer laser beam, the superior sensitivity for light exposure, heat resistance, and the close adhesion performance with a substrate.

CONSTITUTION: A chemical amplification type resist material contains the polymer shown by the formula, photosensitive compound which generates acids through light exposure, and a solvent which dissolves the above-described chemicals. In the formula, R1 is a methyl group, isopropyl group, tert-butyl group, tetrahydropyranyl group, trimethyl silyl group or tert-butoxy carbonyl group, and each of (k) and (l) is a natural number ($k/(k+l)=0.1-0.9$). As the polymer, is listed p-tert-butoxystyrene-p-hydroxystyrene polymer, and as the acid generating agent, is listed bis(p-toluene sulfonyl) diazomethane. Further, as the solvent, is listed methyl cellosolve acetate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-211258

(43) 公開日 平成4年(1992)8月3日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1	7124-2H		
7/004	5 0 3	7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数26(全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平3-29562	(71) 出願人	000252300 和光純薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)1月30日	(72) 発明者	浦野 文良 埼玉県川越市市場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-19611	(72) 発明者	中畑 正明 埼玉県川越市市場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(32) 優先日	平2(1990)1月30日	(72) 発明者	藤江 啓利 埼玉県川越市市場1633番地 和光純薬工業株式会社東京研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平2-19612		
(32) 優先日	平2(1990)1月30日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平2-19614		
(32) 優先日	平2(1990)1月30日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト材料

(57) 【要約】

【構成】本発明のレジスト材料は、露光により感光性化合物から発生した酸の共存下、加熱により化学変化を受けてアルカリ可溶性となる官能基を有するモノマー単位と、フェノール性水酸基を有するモノマー単位と要すれば第三のモノマー単位とから構成される重合体と、248.4nm付近の光透過性が高く、且つ露光又は照射により酸を発生する感光性化合物とを用いる点に特徴を有する新規なレジスト材料である。

【効果】本発明のレジスト材料を300nm以下の光源、例えばKrFエキシマレーザ光(248.4nm)等の露光用レジスト材料として用いた場合には、サブミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

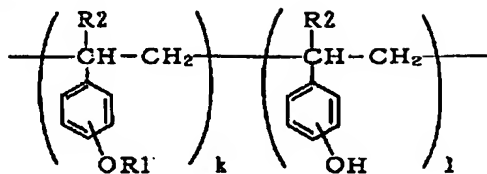
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1

【化1】



【式中、R1はメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基又はtert-ブトキシカルボニル基を表わし、R2は水素原子又はメチル基を表わし、k及び1は夫々独立して自然数*

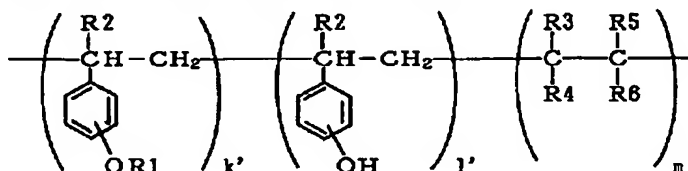
*〔但し、 $k/(k+1)=0.1\sim 0.9$ である。〕を表わす。〕で示される重合体と、露光により酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤を含んで成る事を特徴とするレジスト材料。

【請求項2】 化1で示される重合体のR1がtert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基又はトリメチルシリル基であり、R2が水素原子である、請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項3】 化1で示される重合体のR1がtert-ブチル基であり、R2が水素原子である、請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項4】 下記化2

【化2】



【式中、R3及びR5は夫々独立して水素原子又はメチル基を表わし、R4は水素原子、カルボキシ基、シアノ基又は化3

【化3】



【式中、R7は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表わす。〕を表わし、R6は水素原子、シアノ基又は-COOR8（但し、R8は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表わす。）を表わし、k'、1'及びmは夫々独立して自然数〔但し、 $0.1 \leq k'/(k'+1) \leq 0.9$ 、且つ $0.05 \leq m/(m+1) \leq 0.5$ 〕である。〕で示される重合体と、露光により酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤を含んで成る事を特徴とするレジスト材料。

【請求項5】 化2で示される重合体のR1がtert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基又はトリメチルシリル基であり、R4が水素原子又はシアノ基であり、R6がシアノ基又はtert-ブトキシカルボニル基であり、R2、R3及びR5が水素原子である、請求項4に記載のレジスト材料。

【請求項6】 化2で示される重合体のR1がtert-ブチル基であり、R4が水素原子又はシアノ基であり、R6がシアノ基であり、R2、R3及びR5が水素原子である、請求項4に記載のレジスト材料。

【請求項7】 化2で示される重合体のR1がtert-ブチル基であり、R4が水素原子であり、R6がシアノ基であり、R2、R3及びR5が水素原子である、請求項4に記載のレジスト材料。

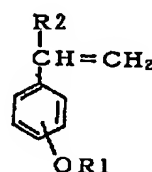
【請求項8】 化2で示される重合体のR1がtert-ブチ

ル基であり、R4及びR6がシアノ基であり、R2、R3及びR5が水素原子である、請求項4に記載のレジスト材料。

【請求項9】 化2で示される重合体のR1がtert-ブチル基であり、R6がtert-ブトキシカルボニル基であり、R2、R3、R4及びR5が水素原子である、請求項4に記載のレジスト材料。

【請求項10】 化1で示される重合体が、化4

【化4】



（式中、R1及びR2は前記に同じ。）で示される化合物を重合させた後、適当な酸を用いて任意の割合でR1を脱離させて得られる重合体である、請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項11】 化1で示される重合体が、p-tert-ブトキシスチレンを重合させた後、適当な酸を用いて任意の割合でR1を脱離させ得られる重合体である、請求項1に記載のレジスト材料。

【請求項12】 化2で示される重合体が、化4で示される化合物と化5

【化5】



（式中、R3~R4は前記に同じ。）で示される化合物と

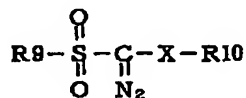
3

を共重合させた後、適当な酸を用いて任意の割合でR1を脱離させて得られる重合体である、請求項4に記載のレジスト材料。

【請求項13】 化2で示される重合体が、p-tert-ブトキシステレンと化5で示される化合物とを共重合させた後、適当な酸を用いて任意の割合でR1を脱離させて得られる重合体である、請求項4に記載のレジスト材料。

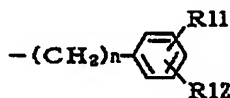
【請求項14】 露光により酸を発生する感光性化合物が、化6

【化6】



【式中、R9及びR10は夫々独立して炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基又は化7

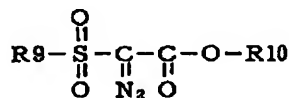
【化7】



【式中、R11及びR12は夫々独立して水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表わし、nは0又は自然数を表わす。）で示される基を表わし、Xはカルボニル基、カルボニルオキシ基又はスルホニル基を表わす。】で示される化合物である、請求項1～13の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項15】 化6で示される化合物が化8

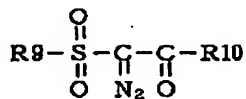
【化8】



【式中、R9及びR10は前記に同じ。】で示される化合物である、請求項14に記載のレジスト材料。

【請求項16】 化6で示される化合物が化9

【化9】

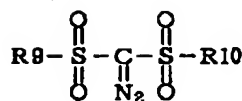


【式中、R9及びR10は前記に同じ。】で示される化合物である、請求項14に記載のレジスト材料。

【請求項17】 化6で示される化合物が化10

【化10】

4



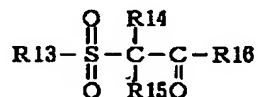
【式中、R9及びR10は前記に同じ。】で示される化合物である、請求項14に記載のレジスト材料。

【請求項18】 R9が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基又はp-メチルフェニル基であり、R10が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基である、請求項15～17の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項19】 R9及びR10が夫々独立して炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基である、請求項15～17の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項20】 露光により酸を発生する感光性化合物が、化11

【化11】



【式中、R13は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、トリフルオロメチル基又は化12

【化12】



【式中、R17は水素原子又はメチル基を表わす。】で示される基を表わし、R14及びR15は夫々独立して水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を表わし、R16は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基を表わす。】で示される化合物である、請求項1～13の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項21】 R13及びR16が夫々独立して炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基又はp-メチルフェニル基であり、R14及びR15がメチル基である、請求項20に記載のレジスト材料。

【請求項22】 R13が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基又はp-メチルフェニル基であり、R16が炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、R14及びR15がメチル基である、請求項20に記載のレジスト材料。

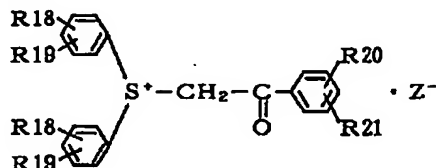
【請求項23】 R13がフェニル基又はp-メチルフェニル基であり、R16が炭素数3～6の分枝状又は環状のアルキル基であり、R14及びR15がメチル基である、請求項20に記載のレジスト材料。

【請求項24】 R13がフェニル基又はp-メチルフェニル基であり、R16がイソプロピル基、2-メチルブチル

基、tert-ブチル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であり、R14及びR15がメチル基である、請求項20に記載のレジスト材料。

【請求項25】 露光により酸を発生する感光性化合物が、化13

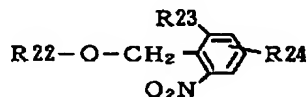
【化13】



(式中、R18、R19、R20及びR21は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を表わし、Z-はパークロレートイオン、p-トルエンスルホネートイオン又はトリフルオロメタンスルホネートイオンを表わす。)で示される化合物である、請求項1～13の何れかに記載のレジスト材料。

【請求項26】 露光により酸を発生する感光性化合物が、化14

【化14】



(式中、R22はトリクロルアセチル基、p-トルエンスルホニル基、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表わし、R23およびR24は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表わす。)で示される化合物である、請求項1～13の何れかに記載のレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

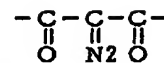
【0001】本発明は半導体素子等の製造に於て用いられるレジスト材料に関する。詳しくは露光エネルギー源として300nm以下の遠紫外光、例えば248.4nmのKrFエキシマレーザ光等を用いてポジ型のパターンを形成する際のレジスト材料に関する。

【従来の技術】

【0002】近年、半導体デバイスの高密度集積化に伴い、微細加工、中でもフォトリソグラフィに用いられる露光装置の光源は益々、短波長化し、今ではKrFエキシマレーザ(248.4nm)光が検討されるまでになってきている。しかしながらこの波長に適したレジスト材料は未だ適当なものが見出されていない。

【0003】例えば、KrFエキシマレーザ光や遠紫外光を光源とするレジスト材料として248.4nm付近の光に対する透過性が高い樹脂と分子内に化15

【化15】



で示される基を有する感光性化合物より成る溶解阻止型のレジスト材料が開発されている(例えば、特開平1-80944号公報;特開平1-154048号公報;特開平1-155338号公報;特開平1-155339号公報;特開平1-188852号公報;Y.Taniら、SPIE's1989 Sympo.,1086-03等)。しかし、これ等の溶解阻害型レジスト材料は共通して感度が低く、高感度レジスト材料が要求される遠紫外光、KrFエキシマレーザ光用途には使用できない。また、近年、露光エネルギー量を低減させる方法(高感度化)として露光により発生した酸を媒体とする化学増幅型のレジスト材料が提案され[H.Itoら、Polym.Eng.Sci.,23巻,1012頁(1983年)]、これに関して種々の報告がなされている(例えば、H.Itoら、米国特許第4491628号(1985);J.V.Crivello、米国特許第4603101号(1986);W.R.Brunsvoldら、SPIE's1989Sympo.,1086-40;T.Neenanら、SPIE's1989 Sympo.,1086-01;特開昭62-115440号公報等)。しかしながら、これ等既存の化学増幅型レジスト材料は、使用される樹脂が、例えば、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシ-α-メチルスチレン)、ポリ(4-tert-ブトキシスチレン)、ポリ(4-tert-ブトキシ-α-メチルスチレン)等のフェノールエーテル系樹脂の場合にはいずれも耐熱性に乏しく、また基板との密着性が不良の為現像時に膜はがれし易く、良好なパターン形状が得られないという欠点を有しており、また、カルボン酸エステル系の樹脂、例えば、ポリ(tert-ブチル-4-ビニルベンゾエイト)等の場合には芳香環に起因して248.4nm付近の光透過性が不十分であったり、ポリ(tert-ブチルメタクリレート)等の場合には樹脂の耐熱性及びドライエッチ耐性が乏しい等の問題点を夫々有してゐる。

【発明が解決しようとする問題点】

【0004】このように化学増幅型レジスト材料は従来のレジスト材料と比べて高感度化されたにもかかわらず、樹脂の耐熱性が乏しく、基板との密着性が不良であり、且つ248.4nm付近の光透過性が不十分であるため、実用化は難しい。従って、これらの問題点を改善した実用的な高感度レジスト材料が渴望されている現状にある。

【発明の目的】

【0005】本発明は上記した如き状況に鑑みなされたもので、遠紫外光、KrFエキシマレーザ光等に対し高い透過性を有し、これら光源による露光や電子線、X線照射に対して高い感度を有し、且つ耐熱性及び基板との密着性が極めて優れた重合体を使用したポジ型のレジスト材料を提供することを目的とする。

【発明の構成】

【0006】上記目的を達成するため、本発明は下記の

構成より成る。

「下配化1

【化1】〔式中、R1はメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基又はtert-ブトキシカルボニル基を表わし、R2は水素原子又はメチル基を表わし、k及びlは夫々独立して自然数〔但し、 $k/(k+1)=0.1\sim0.9$ である。〕を表わす。〕で示される重合体と、露光により酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤を含んで成る事を特徴とするレジスト材料、及び下配化2

【化2】〔式中、R3及びR5は夫々独立して水素原子又はメチル基を表わし、R4は水素原子、カルボキシ基、シアノ基又は化3

【化3】〔式中、R7は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基を表わす。〕を表わし、R6は水素原子、シアノ基又は COOR8 〔但し、R8は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基を表わす。〕を表わし、 k' 、 l' 及びmは夫々独立して自然数〔但し、 $0.1\leq k'/(k'+1')\leq 0.9$ 、且つ $0.05\leq m/(k'+l'+m)\leq 0.50$ 〕である。〕を表わす。R1及びR2は前記に同じ。〕で示される重合体と、露光により酸を発生する感光性化合物と、これらを溶解可能な溶剤を含んで成る事を特徴とするレジスト材料。〕

【0007】本発明のレジスト材料は露光エネルギー量を出るだけ低減させるため、化学増幅を利用したものである。即ち、本発明のレジスト材料は、露光により感光性化合物から発生した酸の共存下、加熱により化学変化を受けてアルカリ可溶性となる官能基を有するモノマー単位と、フェノール性水酸基を有するモノマー単位と要すれば第三のモノマー単位とから構成される重合体（以下、「本発明に係る重合体」と略記する。）と、248.4nm付近の光透過性が高く、且つ露光又は照射により酸を発生する感光性化合物（以下、「酸発生剤」と略記する。）とを用いる点に特徴を有する新規なレジスト材料である。本発明者らは酸雰囲気下、加熱によりアルカリ可溶性となる官能基（以下、「特定の官能基」と略記する。）を有するモノマーとして、酸で脱離する保護基を有するp-又はm-ヒドロキシステレン誘導体及びp-又はm-ヒドロキシ- α -メチルスチレン誘導体を選択した。より具体的にはp-又はm-メトキシステレン、p-又はm-イソプロポキシステレン、p-又はm-tert-ブトキシステレン、p-又はm-テトラヒドロピラニルオキシステレン、p-又はm-トリメチルシリルオキシステレン、p-又はm-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン及びこれらp-又はm-ヒドロキシステレン誘導体と同様の保護基を有するp-又はm-ヒドロキシ- α -メチルスチレン誘導体がそれぞれである。また、フェノール性水酸基を有するモノマーとしてはp-又はm-ビニルフェノール及びp-又はm-ヒドロキシ- α -メチルスチレンを選択した。本発明に係る重合体は、上記した如き二種のモノマー単位以外に重合体全体

の248.4nm付近の光透過性を高める目的で第3のモノマー単位として例えば α -メチルスチレン、p-クロルスチレン、アクリロニトリル、フマロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸tert-ブチル、p-エチニルフェノキシ酢酸tert-ブチル等のモノマー単位を含んでいてもよい。

【0008】本発明に係る重合体に於て、上記特定の官能基を有するモノマー単位とフェノール性水酸基を有するモノマー単位の構成比は通常1：9乃至9：1であり、いずれの場合も本発明のレジスト材料として使用可能であるが重合体の耐熱性及び基板との密着性を極めて良好にする2：8乃至7：3がより好ましい。

【0009】本発明に係る重合体の具体例としては例えばp-イソプロポキシステレン-p-ヒドロキシステレン重合体、p-テトラヒドロピラニルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン重合体、p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン重合体、p-トリメチルシリルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン重合体、p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン重合体、p-メトキシ- α -メチルスチレン-p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン重合体、p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン-メタクリル酸メチル重合体、p-テトラヒドロキシピラニルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン-メタクリル酸tert-ブチル重合体、p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン-フマロニトリル重合体、p-トリメチルシリルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン-p-クロルスチレン重合体、p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン-メタクリル酸tert-ブチル重合体、p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン-アクリロニトリル重合体、p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン-p-エチニルフェノキシ酢酸tert-ブチル重合体、m-イソプロポキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン重合体、m-テトラヒドロピラニルオキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン重合体、m-tert-ブトキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン重合体、m-トリメチルシリルオキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン重合体、m-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン重合体、m-メトキシ- α -メチルスチレン-p-又はm-ヒドロキシ- α -メチルスチレン重合体、m-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン-メタクリル酸メチル重合体、m-テトラヒドロキシピラニルオキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン-メタクリル酸tert-ブチル重合体、m-tert-ブトキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン-フマロニトリル重合体、m-トリメチルシリルオキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン-p-クロルスチレン重合体、p-tert-ブトキシステレン-p-又はm-ヒドロキシステレン-メタクリル酸tert-ブチル重合体、m-tert-ブトキシステレン-p-又はm-ヒドロキシ

シスチレン-アクリロニトリル重合体及び m -tert-ブトキシシスチレン- p -又は m -ヒドロキシシスチレン- p -エチニルフェノキシ酢酸tert-ブチル重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0010】本発明に係る重合体は、例えば下記a)~c)に示す三種の方法により容易に得ることができる。

a)方法-1

上記特定の官能基を有するモノマー単独、又はこれと第三のモノマーとを、重合体製造法の常法に従い例えばベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中、ラジカル重合開始剤【例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)等のアゾ系重合開始剤や過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物系重合開始剤等】の存在下、窒素又はアルゴン気流中、50~110℃で1~10時間重合反応させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行って、上記特定の官能基を有するモノマー単位からなる重合体又は、上記特定の官能基を有するモノマー単位を含む共重合体を単離する。次いでこの重合体又は共重合体をテトラヒドロフラン、アセトン、1,4-ジオキサン等の有機溶剤中、適当な酸【例えば、硫酸、リン酸、塩酸、臭化水素酸、 p -トルエンスルホン酸等のプロトン酸が好ましい。】と30~100℃で1~10時間反応させて上記特定の官能基を任意の割合で脱離させる。反応後は高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0011】b)方法-2

上記特定の官能基を有するモノマーと、 p -ヒドロキシシスチレン(又は p -ヒドロキシ- α -メチルスチレン)と、要すれば第三のモノマーとを、方法-1と同様の操作法により共重合させた後、高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0012】c)方法-3

p -ヒドロキシシスチレン(又は p -ヒドロキシ- α -メチルスチレン)単独、若しくはこれと第三のモノマーとを、方法-1と同様の操作法により重合或は共重合させた後、得られた重合体又は共重合体に上記特定の官能基を任意の割合で化学的に導入させ、次いで高分子取得法の常法に従って後処理を行い、目的とする重合体を単離する。

【0013】これら三種の方法のうち、何れによっても本発明に係る重合体を得ることができるが、方法-1により得られたものは、他の方法により得られたものに比較して248.4nm付近の光透過性が著しく優れているので最も好ましい。

【0014】このことを、化1で示される本発明に係る重合体の内で最も代表的なポリ(p -tert-ブトキシシスチレン- p -ヒドロキシシスチレン)を例として取り上げ、以下に詳細に説明する。即ち、方法-1により得られたポリ

ン)と他の2つの方法で得られたポリ(p -tert-ブトキシシスチレン- p -ヒドロキシシスチレン)(重合体の各単位の割合は1:1)を夫々成膜し、1 μ mの膜厚での248.4nm付近の光透過性を比較した場合、本発明に係る重合体の透過率が約70%であるのに対し、他の重合体の透過率はいずれも約55~61%であった。この透過率の差は超微細加工のフォトリソグラフィに使用される為、より高解像性能を要求されるフォトレジスト用の重合体としては致命的な差である。

10 【0015】本発明に係る重合体の平均分子量としてはレジスト材料として利用可能なものであれば特に限定することなく挙げられるが、好ましい範囲としては、ポリスチレンを標準とするGPC測定法より求めた重量平均分子量が、通常1000~40000程度、好ましくは3000~20000程度である。

【0016】本発明で用いられる酸発生剤としては、文字通り露光により酸を発生する感光性化合物でフォトレジストパターン形成に悪影響を及ぼさないものであれば何れにても良いが、本発明に於て特に好ましい酸発生剤としては、例えば下記化6、化11、化13又は化14で表される化合物が挙げられる。

・化6

【化6】【式中、R9及びR10は夫々独立して炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1~10のハロアルキル基又は化7

【化7】【式中、R11及びR12は夫々独立して水素原子、炭素数1~5の低級アルキル基又は炭素数1~5のハロアルキル基を表わし、nは0又は自然数を表わす。】で示される基を表わし、Xはカルボニル基、カルボニルオキシ基又はスルホニル基を表わす。]

・化11

【化11】【式中、R13は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、トリフルオロメチル基又は化9

【化12】【式中、R17は水素原子又はメチル基を表わす。】で示される基を表わし、R14及びR15は夫々独立して水素原子又は炭素数1~5の低級アルキル基を表わし、R16は炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基を表わす。]

・化13

【化13】【式中、R18、R19、R20及びR21は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又は炭素数1~10のアルコキシ基を表わし、Z⁻はパークロレートイオン、 p -トルエンスルホネートイオン又はトリフルオロメタンスルホネートイオンを表わす。)

・化14

50 【化14】【式中、R22はトリクロルアセチル基、 p -ト

ルエンスルホニル基、*p*-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表わし、R23およびR24は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表わす。)

【0017】また、化6で示される化合物は、更に下記化8、化9及び化10で示される化合物として挙げられる。

・化8

【化8】(式中、R9及びR10は前記に同じ。)で示される化合物である、請求項14に記載のレジスト材料。

・化9

【化9】(式中、R9及びR10は前記に同じ。)で示される化合物である、請求項14に記載のレジスト材料。

・化10

【化10】(式中、R9及びR10は前記に同じ。)

【0018】本発明に於て好ましい酸発生剤の具体例としては例えばビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、1-*p*-トルエンスルホニル-1-メタンスルホニルジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-*tert*-ブチルスルホニルジアゾメタン、1-*p*-トルエンスルホニル-1-シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、2-メチル-2-*p*-トルエンスルホニルプロピオフェノン、2-メタンスルホニル-2-メチル- (4-メチルチオ) プロピオフェノン、2,4-ジメチル-2-(*p*-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン、2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(*p*-トルエンスルホニル)プロパン、ジフェニル-*p*-メチルフェナシルスルホニウムパークロレート、ジフェニル-2,5-ジメトキシフェナシルスルホニウム-*p*-トルエンスルホネート、*p*-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、トリクロル酢酸2,6-ジニトロベンジル、*p*-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等が挙げられるがこれ等に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0019】本発明で用いられる溶剤としては、重合体と酸発生剤の両者を溶解可能なものであれば何れにてもよいが、通常は230~300nm付近に吸収を有しないものがより好ましく用いられる。具体的にはメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、*N*-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられるが、勿論これ等に限定されるものではない。

【0020】また、本発明のレジスト材料は、通常上記三成分(重合体、酸発生剤、溶剤)を主たる構成成分と

するが、必要に応じて染料や界面活性剤等を添加してもよい。

【0021】本発明に係るレジスト材料を用いてパターン形成を行なうには、例えば以下の如く行なえば良い。本発明に係る化合物を含むレジスト材料をシリコンウエハー等の基板の上に厚みが0.5~2μm程度となるように塗布し(3層の上層として用いる場合には0.1~0.5μm程度)、これをオープン中で70~130℃、10~30分間、若しくはホットプレート上で70~130℃、1~2分間プレバークする。次いで、目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、300nm以下の遠紫外光を露光量(exposure dose) 1~100mJ/cm²程度となるように照射した後、0.1~5%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液等の現像液を用い、0.5~3分程度、浸漬法、パドル(puddle)法、スプレー法等の常法により現像すれば、基板上に目的のパターンが形成される。

【0022】本発明に係る重合体と感光性化合物との、ポジ型レジスト材料に於ける混合比としては、重合体1重量に対して感光性化合物は0.01~0.3重量、好ましくは0.01~0.1重量付近が挙げられる。また、本発明のレジスト材料中の溶媒の量としては、本発明に係る重合体と感光性化合物とを溶解した結果得られるポジ型レジスト材料を基板上に塗布する際に支障をきたさない量であれば特に限定されることなく挙げられるが、通常重合体1重量に対して1~20重量、好ましくは1.5~6重量付近が挙げられる。

【0023】また、上記した如き各種パターン形成法に於いて用いられる現像液としては、レジスト材料に使用する樹脂のアルカリ溶液に対する溶解性に於いて、未露光部は殆ど溶解せず、露光部は溶解させるような適当な濃度のアルカリ溶液を選択すればよく、通常0.01~20%の範囲から選択される。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えばTMAH、コリン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、例えばNaOH、KOH等の無機アルカリ類を含む溶液が挙げられる。

【0024】本発明に係る重合体は、ヒドロキシスチレン骨格を有する成分を含んで成ることに起因して、耐熱性を有し、ドライエッチ耐性を有し、且つ基板との密着性に優れている。また、前記方法-1で製造した本発明に係る重合体は、他の方法で得られた同種の重合体(ヒドロキシスチレン骨格を有する)に比べて248.4nm付近の光透過性が著しく優れている。

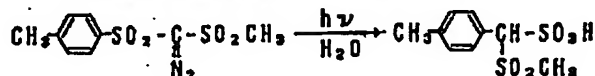
【0025】本発明のレジスト材料はKrFエキシマレーザ光はもとより、電子線やX線照射でも酸が発生し、化学増幅作用することが確認されている。従って、本発明のレジスト材料は化学増幅法を利用して低露光量の遠紫外光、KrFエキシマレーザ光(248.4nm)や電子線或はX線照射法によりパターン形成可能なレジスト材料である。

【作用】

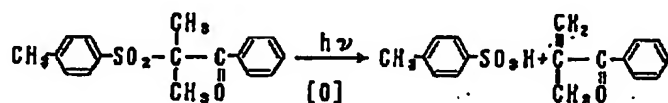
【0026】本発明の作用について具体例で説明すると、先ず、KrFエキシマレーザ光、遠紫外光等で露光*

*された部位は例えば下記式1、式2、式3又は式4で示される光反応に従って酸が発生する。

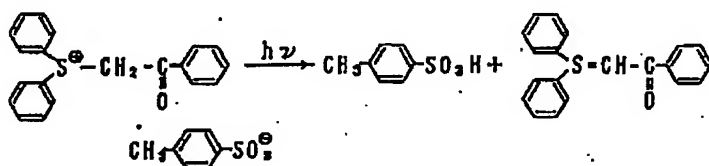
【式1】



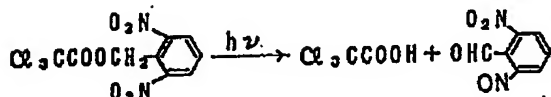
【式2】



【式3】

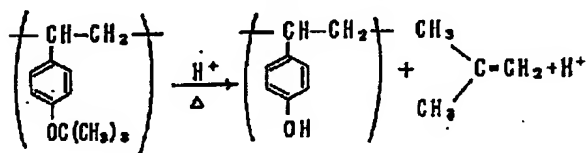


【式4】



20※露光工程に続いて加熱処理すると下記式5の反応式に従って本発明に係る重合体の特定の官能基(式5では、tert-ブトキシ基として例示。)が酸により化学変化を受けて水酸基となりアルカリ可溶性となって、現像の際、現像液に溶出してくる。

※ 【式5】



他方、未露光部は酸が発生しない為、加熱処理しても化学変化は起こらず、かえって基板との密着性強化の目的で用いた重合体の親水性基部位を酸発生剤がアルカリ現像液の浸潤から保護するような作用が発現する。このように本発明のレジスト材料を用いてパターン形成を行なった場合には露光部と未露光部との間でアルカリ現像液に対して大きな溶解度差を生じ、しかも未露光部の樹脂が基板に対して強い密着性を有している為、現像時に膜はがれを引き起こさず、その結果、良好なコントラストを有したポジ型のパターンが形成される。また、前記式5で示されるように露光で発生した酸は触媒的に作用する為、露光は必要な酸を発生させるだけでよく、露光エネルギー量の低減が可能となる。

【0027】以下に実施例、製造例、参考例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により何ら制約を受けるものではない。

【実施例】

【0028】製造例 1. ポリ(p-tert-ブトキシチレン-p-ヒドロキシチレン)の合成 - 1

50 の合成

(1)p-tert-ブトキシチレン17.6gに触媒量の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを添加してトルエン溶剤中、窒素気流下、80℃で6時間重合反応させた。反応液を冷却後、メタノール中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、メタノール洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシチレン)15.5gを白色粉末晶として得た。重量平均分子量約10000(GPC法:ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシチレン)15.0gを1,4-ジオキサンに溶解させ、濃塩酸10mlを加えて攪拌還流を1.5時間行い、冷却後、反応液を水中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシチレン-p-ヒドロキシチレン)11.8gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシチレン単位とp-ヒドロキシチレン単位の構成比は¹HNMR測定により約1:1であった。重量平均分子量約10000(GPC法:ポリスチレン標準)。

【0029】製造例 2. ポリ(p-tert-ブトキシチレン-p-ヒドロキシチレン-メタクリル酸tert-ブチル)の合成

15

(1) p-tert-ブトキシステレン28.2g(0.16モル)及びメタクリル酸tert-ブチル5.7g(0.04モル)に触媒量の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)を添加してトルエン中、80℃で8時間重合反応させた。反応液を冷却後、石油エーテル中に注入、晶析させ、析出物を濾取、石油エーテル洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシステレン-メタクリル酸tert-ブチル)23.8gを白色粉末品として得た。(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシステレン-メタクリル酸tert-ブチル)23.5gを1,4-ジオキサランに溶解させ、p-トルエンスルホン酸2gを加えて攪拌還流を1.5時間行い、冷却後、反応液を水中に注入、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してp-ポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン-メタクリル酸tert-ブチル)14.1gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位の構成比は¹H NMR測定により約4:6であった。重量平均分子量約15000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0030】製造例 3. ポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン)の合成 - 2

p-tert-ブトキシステレン3.5g(0.02モル)及びp-ヒドロキシステレン2.7g(0.022モル)を出発原料として用いた以外は製造例1と同様にして重合反応を行った後、反応液を石油エーテル中に注入、晶析させ、析出物を濾取、洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン)5.0gを白色粉末品として得た。得られた共重合体のp-tert-ブトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位の構成比は¹H NMR測定により約1:1であった。重量平均分子量約10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0031】製造例 4. ポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン)の合成 - 3

(1)p-ヒドロキシステレン5.0gを出発原料として用いた以外は製造例1と同様にして重合反応を行い、冷却後、析出物を濾取、洗浄、減圧乾燥してポリ(p-ヒドロキシステレン)4.2gを白色粉末品として得た。

(2)耐圧容器に上記(1)で得たポリ(p-ヒドロキシステレン)4.0gのジメトキシエタン(70ml)溶液を入れ、これにイソブチレン60g及び硫酸0.3mlを-60℃以下で加えた。次いで45℃で1時間、次いで室温で22時間攪拌反応させた。反応後、反応液を濃縮し、残渣を炭酸ナトリウムで中和し、水中に注入、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン)4.1gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位の構成比は¹H NMR測定により約1:1であった。重量平均分子量約10000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0032】製造例 5. ポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン-フマロニトリル)の合成

16

(1)p-tert-ブトキシステレン28.2g(0.16モル)及びフマロニトリル3.1g(0.04モル)を2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)の存在下、トルエン溶媒中、窒素気流下90℃で2時間重合反応させた。反応後、反応液をメタノール中に注入して晶析させ、析出物を濾取、洗浄、乾燥してポリ(p-tert-ブトキシステレン-フマロニトリル)21.3gを白色粉末品として得た。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシステレン-フマロニトリル)20.0gを用いて製造例1の(2)と同様に反応及び後処理を行い、ポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン-フマロニトリル)15.4gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位の構成比は¹H NMR測定により約1:1であった。重量平均分子量約12000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0033】製造例 6. ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン)の合成

(1)米国特許第4,491,628号(1985年)に記載の方法により得られたp-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン22g(0.1モル)を用いて2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)触媒存在下、トルエン中窒素気流下90℃で5時間重合反応させた後、反応液を製造例1の(1)と同様に処理してポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン)15.2gを白色粉末品として得た。重量平均分子量約12000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン)7gを用いて製造例1の(2)と同様にして反応及び後処理を行い、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン)4.8gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位の構成比は¹H NMR測定により約1:1であった。

【0034】製造例 7. ポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン)の合成

ポリ(ヒドロキシステレン) [重量平均分子量約12000: GPC法(ポリスチレン標準)] 9gをジメトキシエタン(100ml)に溶解させ、次いで3,4-ジヒドロ-2H-ピラン12.6g及び硫酸0.5mlを加え30~40℃で15時間攪拌した。反応後、反応液を減圧濃縮し、残渣を炭酸ナトリウムで中和し、水中に注入、晶析させ、析出物を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-テトラヒドロピラニルオキシステレン-p-ヒドロキシステレン)11.0gを白色粉末品として得た。得られた重合体のp-テトラヒドロピラニルオキシステレン単位とp-ヒドロキシステレン単位の構成比は¹H NMR測定により約3:7であった。

【0035】製造例 8. ポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン-メタクリル酸メチル)の合成

(1)p-tert-ブトキシステレン15.8g(0.09モル)及びメタクリル酸メチル1.0g(0.09モル)に触媒量の2,2'-アゾビ

ス(2,4-ジメチルワレロニトリル)を添加してトルエン中、窒素気流下80℃で8時間重合反応させた。反応液を冷却後、石油エーテル中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、石油エーテル洗浄、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシシチレン-メタクリル酸メチル)10.9gを白色粉末晶として得た。

(2)上記(1)で得たポリ(p-tert-ブトキシシチレン-メタクリル酸メチル)10.5gを1,4-ジオキサンに溶解させ、p-トルエンスルホン酸1gを加えて攪拌還流を1.5時間行い、冷却後反応液を水中に注入、晶析させ、析出晶を濾取、水洗、減圧乾燥してポリ(p-tert-ブトキシシチレン-p-ヒドロキシシチレン-メタクリル酸メチル)7.1gを白色粉末晶として得た。得られた重合体のp-tert-ブトキシシチレン単位とp-ヒドロキシシチレン単位の構成比は¹H NMR測定により約4:6であった。重量平均分子量約15000 (GPC法: ポリスチレン標準)。

【0036】製造例 9. 2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパンの合成

(1)金属マグネシウム(削り状)23.9g(0.98原子)をエチルエーテルに懸濁させ、これに攪拌還流下ブロムシクロヘキサン160g(0.98モル)を滴下し、次いで攪拌還流を1時間行った。冷却後、得られたグリニャール試薬をイソ酪酸クロライド95g(0.89モル)のエチルエーテル溶液に-5~0℃で滴下し、同温度で3時間攪拌反応させた後、室温で1夜放置した。反応液を水中に注入し、分離したエーテル層を分取し、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去後、溶剤を留去し、残渣を減圧蒸留してbp. 95~100℃/20mmHg留分の1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン50gを微黄色油状物として得た。¹NMR δ ppm (重クロロホルム): 1.06(6H, d, メチル基 ×2), 1.12~1.87(10H, m, シクロヘキサン環メチレン×5), 2.51(1H, m, シクロヘキサン環メチン), 2.76(1H, m, メチン)。

IR(Neat) cm⁻¹: 1710。

(2)上記(1)で得た1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン47.6g(0.31モル)に塩化スルフルリル42g(0.31モル)を25~35℃で滴下した後、50℃で3.5時間攪拌反応させた。反応液を濃縮後、減圧蒸留しbp. 99~105℃/18mmHg留分の2-クロル-1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン30.1gを黄色油状物として得た。¹NMR δ ppm (重クロロホルム): 1.18~1.87(16H, m, メチル基 ×2 及びシクロヘキサン環メチレン×5), 3.13(1H, m, シクロヘキサン環メチン)。

(3)上記(2)で得た2-クロル-1-シクロヘキシル-2-メチル-1-プロパノン30.0g(0.16モル)のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液にp-トルエンスルフィン酸ナトリウム30.0g(0.17モル)を加え、60℃で20時間攪拌反応させた。反応液を冷水中に注入し、0~5℃で1時間攪拌した後、析出晶を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶18gをn-ヘキサン-ベンゼン混液より再結晶して2-(シクロヘキシルカ

ルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン13.5gを白色針状晶として得た。

mp. 123~123.5℃。

¹NMR δ ppm (重クロロホルム): 1.19~1.91(16H, m, メチル基 ×2 及びシクロヘキサン環メチレン×5), 2.45(3H, s, トシル酸由来メチル基), 3.25(1H, m, シクロヘキサン環メチン), 7.33(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.65(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR(KBr) cm⁻¹: 1705, 1310。

10 【0037】製造例 10. ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンの合成

(1)アジ化ナトリウム22.5g(0.35モル)を少量の水に溶解させた後、90%含水エタノール130mlで希釈した。次いで10~25℃でp-トルエンスルホニルクロライド60g(0.32モル)を溶解させたエタノール溶液を滴下し、室温下2.5時間反応させた。次いで反応液を減圧濃縮し、残渣油状物を数回水洗した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去し、p-トルエンスルホニルアジド50.7gを無色油状物として得た。

20 ¹NMR δ ppm (重クロロホルム): 2.43(3H, s, メチル基), 7.24(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H), 7.67(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR(Neat) cm⁻¹: 2120。

(2)シクロヘキシルチオール20.2g(0.17モル)に水酸化カリウム12.0g(0.21モル)のエタノール溶液を室温下滴下し、30±5℃で30分攪拌反応させた。次いで塩化メチレン18.2g(2.14モル)を注入し50±5℃で6時間攪拌反応させた。室温で1夜放置後、反応液にエタノール55mlを注入、希釈し、タングステン酸ナトリウム400mgを添加した後、30%過酸化水素50g(0.44モル)を45~50℃で滴下、更に同温度で4時間攪拌反応した。反応後、水200mlを注入し室温下1夜放置し、析出晶を濾取、水洗、乾燥して得た粗結晶22gをエタノールより再結晶してビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン15.5gを白色針状晶として得た。

mp. 137~139℃。

¹NMR δ ppm (重クロロホルム): 1.13~2.24(20H, m, シクロヘキサン環メチレン×10), 3.52~3.66(2H, m, シクロヘキサン環メチン×2), 4.39(2H, s, メチレン)。

40 IR(KBr) cm⁻¹: 1320, 1305。

(3)水酸化ナトリウム1.7gを60%含水エタノール70mlに溶解させ、これに上記(2)で得たビス-シクロヘキシルスルホニルメタン12.1g(0.04モル)を添加した。次いで上記(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド8.2g(0.04モル)のエタノール溶液を5~10℃で滴下、次いで室温で7時間攪拌反応させた。室温で1夜放置後、析出晶を濾取し、エタノール洗浄、乾燥して得た粗結晶11gをアセトニトリルより再結晶してビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン8.0gを微黄色ブリズム晶として得た。

mp. 130~131°C.

¹NMR δ ppm (重クロロホルム) : 1.13~2.25(20H, m, シクロヘキサン環メチレン×10)、3.36~3.52(2H, m, シクロヘキサン環メチン×2)。

IR(KBr) cm⁻¹ : 2130, 1340, 1320。

【0038】製造例 11. p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジルの合成

(1) 2,6-ジニトロベンズアルデヒド19.6g(0.1モル)をメタノール200ml中に懸濁させ15~25°Cで水素化ホウ素ナトリウム5.8gを徐々に添加した後、室温で1時間反応させた。反応後、溶媒留去し、残渣に水100ml及びクロロホルム100mlを加え、1時間攪拌反応させた後、静置、分液しクロロホルム層を分取、水洗、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別し、溶媒留去し、残渣の2,6-ジニトロベンジルアルコール15.0gを黄色結晶として得た。

mp. 92.5~93.5°C.

¹NMR δ ppm (重クロロホルム) : 2.77(1H, t, J=7Hz, 水酸基)、4.97(2H, d, J=7Hz, メチレン)、7.66(1H, t, J=8Hz, 芳香環 4-H)、8.08(2H, t, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)。

(2) 上記(1)で得た2,6-ジニトロベンジルアルコール14.9g(0.075モル)とp-トルエンスルホンクロライド15.7g(0.083モル)をアセトン150mlに溶解させ、これにジシクロヘキシルアミン15gのアセトン溶液を0~10°Cで滴下し、次いで室温下4時間攪拌反応させた。反応後、析出物を濾別し、濾液を濃縮し、残渣(29g)を四塩化炭素より再結晶してp-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル19.8gを淡黄色鱗片状晶として得た。

mp. 98~99°C.

¹NMR δ ppm (重クロロホルム) : 2.45(3H, s, メチル基)、5.57(2H, s, メチレン)、7.34(2H, d, J=8Hz, p-メチルベンゼン環 3-H, 5-H)、7.68(1H, t, J=8Hz, ジニトロベンゼン環 4-H)、7.72(2H, d, J=8Hz, p-メチルベンゼン環 2-H, 6-H)、7.72(2H, d, J=8Hz, ジニトロベンゼン環 3-H, 5-H)。

IR(KBr) cm⁻¹ : 1360, 1170。

【0039】製造例 12. 2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノンの合成

イソブチロフェノンを出発原料として用い、製造例9の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、粗結晶をメタノールより再結晶して2-メチル-2-(p-トルエンスルホニル)プロピオフェノンを白色針状晶として得た。

mp. 64~64.5°C.

¹NMR δ ppm (重クロロホルム) : 1.70(6H, s, メチル基×2)、2.45(3H, s, トシル酸由来メチル基)、7.32(2H, d, J=7Hz, p-メチルベンゼン環 3-H, 5-H)、7.44(2H, t, J=7Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.54(1H, t, J=7Hz, 芳香環 4-H)、7.67(2H, d, J=7Hz, p-メチルベンゼン環 2-H, 6-H)、7.95(2H, d, J=7Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR(KBr) cm⁻¹ : 1680, 1303, 1290。

【0040】製造例 13. 2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オンの合成

ジイソプロピルケトンを出発原料として用い、製造例9の(2)及び(3)と同様にして反応及び後処理を行い、粗結晶をn-ヘキサン-ベンゼン混液より再結晶して2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オンを白色鱗片状晶として得た。

mp. 76~79°C.

¹NMR δ ppm (重クロロホルム) : 1.15(6H, d, メチル基×2)、1.55(6H, s, メチル基×2)、2.45(3H, s, トシル酸由来メチル基)、3.54(1H, m, J=7Hz, メチン)、7.34(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.65(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR(KBr) cm⁻¹ : 1715, 1305, 1290。

【0041】製造例 14. メチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタンの合成

(1) メチルチオメチル p-トリルスルホン6.0g(0.03モル)をメタノール40ml及び水40ml中に溶解し、タングステン酸ナトリウム60mgを添加した後、30%過酸化水素水6.8g(0.06モル)を45~50°Cで滴下し、次いで攪拌還流下10時間反応させた。室温下一夜放置後、水400ml中に反応液を注入し、析出物を濾取、水洗、乾燥し、得られた粗結晶7.2gをエタノールより再結晶してメチルスルホニル p-トルエンスルホニルメタン6.1gを白色針状晶として得た。

mp. 163.5~165°C.

¹NMR δ ppm (重クロロホルム) : 2.48(3H, s, トシル酸由来メチル基)、3.28(3H, s, メチル基)、4.56(2H, s, メチレン)、7.40(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.87(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

(2) 上記(1)で得たメチルスルホニル p-トルエンスルホニルメタン5.0g(0.02モル)を用いて製造例10の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗結晶3gをエタノールより再結晶してメチルスルホニル p-トルエンスルホニルジアゾメタン2.2gを微黄色鱗片状晶として得た。

mp. 107.5~109°C.

¹NMR δ ppm (重クロロホルム) : 2.46(3H, s, トシル酸由来メチル基)、3.42(3H, s, メチル基)、7.38(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.87(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR(KBr) cm⁻¹ : 2120, 1350, 1330。

【0042】製造例 15. 1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オンの合成 (1) 3-フェニルプロピオン酸50g(0.33モル)をメタノール220mlに溶解し、濃硫酸5gを注入後、攪拌還流下に1時間反応させた。反応液を濃縮後、残渣を氷水中に注入し、塩化メチレン75mlで3回抽出した。分液して得た有機層を水洗(125ml×2)し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒留去して得た粗油状物を減圧蒸留し、bp. 94~95°C/

5 mmHg留分の3-フェニルプロピオン酸メチル51.5gを無色油状物として得た。

IR(Neat) cm^{-1} : 1745.

(2) ジメチルスルホン42g (0.45モル) をDMSO 225mlに溶解し、60%水素化ナトリウム17.9g (0.45モル) を18~20℃で少量ずつ添加し、65~70℃で30分間撹拌反応させた後、テトラヒドロフラン225mlを注入し、希釈した。次いで、上記(1)で得た3-フェニルプロピオン酸メチル36.6g (0.22モル) のテトラヒドロフラン (110ml) 溶液を33~41℃で滴下し、撹拌還流下に1時間反応させた。反応液を冷却後、希塩酸水溶液中に注入し、クロロホルム抽出 (100ml×5) し、得られた有機層を水 (200ml×3)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (200ml) 及び水 (200ml) で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾別後、濃縮して得られた粗結晶60.8gを酢酸エチルより再結晶して、1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン24.7gを白色針状晶として得た。

mp. 97.6~98.4℃.

^1NMR δ ppm (重クロロホルム) : 2.91~3.09(7H, m, メチレン×2 及びメチル基)、3.99(2H, s, メチレン)、7.16~7.33(5H, m, 芳香環水素)。

IR(KBr) cm^{-1} : 1730, 1320, 1305.

(3) 上記(2)で得た1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン12g (0.05モル) を塩化メチレン135mlに溶解し、トリエチルアミン11.5gを滴下した後、30分間撹拌反応させた。次いで、製造例10の(1)で得たp-トルエンスルホニルアジド11.5g (0.06モル) を0~5℃で滴下し、同温度で5時間撹拌反応させた。反応液を濃縮して得た粗固形物26.6gを四塩化炭素より再結晶して1-ジアゾ-1-メチルスルホニル-4-フェニルブタン-2-オン7.5gを微黄色針状晶として得た。

mp. 52.5~54℃.

^1NMR δ ppm (重クロロホルム) : 2.88~3.07(4H, m, メチレン×2)、3.17(3H, s, メチル基)、7.16~7.35(5H, m, 芳香環水素)。

IR(KBr) cm^{-1} : 2120, 1655, 1335, 1315.

【0043】製造例 16. 1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチルブタン-2-オンの合成

(1) 1-ブロム-3,3-ジメチルブタン-2-オン33.3g (0.19モル) をDMSO 330mlに溶解し、これにp-トルエンスルフィン酸ナトリウム34.9g (0.20モル) を30~40℃で添加した。次いで、60~70℃で18時間撹拌反応させた後、反応液を氷水2l中に注入し、析出物を濾取、水洗、乾燥して1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチルブタン-2-オン41.6gを白色結晶として得た。

mp. 119~122℃.

^1NMR δ ppm (重クロロホルム) : 1.12(9H, s, メチル基*

ポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン)

3.0g

ジエチレングリコールジメチルエーテル

7.0g

上記の組成物を半導体等の基板状に回転塗布し、90℃、50 90秒間ホットプレートでソフトバーク後、1 μm の膜厚

*×3)、2.45(3H, s, メチル基)、4.31(2H, s, メチレン)、7.36(2H, d, J=8Hz, 芳香環3-H, 5-H)、7.82(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR(KBr) cm^{-1} : 1715, 1320, 1290.

(2) 上記(1)で得た1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチルブタン-2-オン20g (0.08モル) を用いて製造例15の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗固形物24gをエタノールより再結晶して1-ジアゾ-1-(p-トルエンスルホニル)-3,3-ジメチルブタン-2-オン12.6gを微黄色短針状晶として得た。

mp. 120.5~121.5℃.

^1NMR δ ppm (重クロロホルム) : 1.17(9H, s, メチル基×3)、2.44(3H, s, メチル基)、7.34(2H, d, J=8Hz, 芳香環 3-H, 5-H)、7.93(2H, d, J=8Hz, 芳香環 2-H, 6-H)。

IR(KBr) cm^{-1} : 2140, 1660, 1305.

【0044】製造例 17. 2-ジアゾ-2-フェニルスルホニル酢酸シクロヘキシルの合成

(1) 2-ブロム酢酸 シクロヘキシル15.6g (0.07モル) をDMSO 120mlに溶解し、これにベンゼンスルフィン酸ナトリウム・2水和物15g (0.075モル) を30~40℃で添加した。次いで、60℃で6時間撹拌反応させた後、反応液を氷水1.5l中に注入し、析出物を濾取、水洗、乾燥して2-フェニルスルホニル酢酸シクロヘキシル15.3gを白色結晶として得た。

mp. 35~38℃.

^1NMR δ ppm (重クロロホルム) : 1.11~1.82(10H, m, シクロヘキサン環メチレン×5)、4.11(2H, s, メチレン)、4.46~4.84(1H, m, シクロヘキサン環メチン)、7.50~7.98(5H, m, 芳香環水素)。

IR(KBr) cm^{-1} : 1735, 1290.

(2) 上記(1)で得た2-フェニルスルホニル酢酸 シクロヘキシル10g (0.035モル) を用いて製造例15の(3)と同様にして反応及び後処理を行い、得られた粗固形物11gをカラムクロマトグラフィ [充填剤: ワコーゲル C-200 (和光純薬工業(株)商品名)、溶離液: n-ヘキサン: 塩化メチレン=6:1→4:1→1:1] により精製し、2-ジアゾ-2-フェニルスルホニル酢酸 シクロヘキシル5.8gを淡黄色油状物として得た。

^1NMR δ ppm (重クロロホルム) : 1.15~1.86(10H, m, シクロヘキサン環メチレン×5)、4.73~4.89(1H, m, シクロヘキサン環メチン)、7.47~8.07(5H, m, 芳香環水素)。

IR(Neat) cm^{-1} : 2160, 1730, 1310.

【0045】実験例 1.

製造例1、製造例3及び製造例4で得たポリ(p-tert-ブトキシステレン-p-ヒドロキシステレン)を各々下記の組成に調液した。

の重合体膜を得た。次いで各重合体膜のUV測定を行った。そのUVスペクトルを図2に示す。図2の結果から、製造例1により得られた重合体は、他の2つの製法で得られた重合体に比して240～250nm付近の光透過性が著しく優れていることが判る。

【0046】実験例 2.

製造例1の(1)、製造例1の(2)、製造例6の(1)及び製*

。重合体

2,4-ジメチル-2-(p-トルエンスルホニル)ペンタン-3-オン

(製造例13の酸発生剤)

ジエチレングリコールジメチルエーテル

6.0g

0.3g

13.7g

図1を用いて上記レジスト材料を使用したパターン形成方法を説明する。半導体基板等1上に上記レジスト材料2を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレートでソフトベーク後、1.0μmの膜厚のレジスト材料膜を得た(図1(a))。次に248.4nmのKrFエキシマレーザ光3をマスク4を介して選択的に露光した(図1(b))。そして110℃、90秒間ホットプレートでベーク後、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間現像することにより、レジスト材料2の露光部のみを溶解除去し、ポジ型パターン2aを得た(図1(c))。

得られた結果を表1に示す。

【表1】

表1

重合体由来	T _g (℃)	基板密着性
製造例1の(1)	95	不良
製造例1の(2)	150	良好
製造例6の(1)	110	不良
製造例6の(2)	160	良好

30

※

ポリ(p-tert-ブトキシスチレン-p-ヒドロキシスチレン)

(製造例1の重合体)

2-(シクロヘキシルカルボニル)-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン

(製造例9の酸発生剤)

ジエチレングリコールジメチルエーテル

6.0g

0.3g

13.7g

得られたポジ型パターンは0.3μmラインアンドスペースの解像性を有しており、露光エネルギー量は約18mJ/cm²であった。

【0048】実施例2～20

所定の重合体を0.6g、所定の酸発生剤を0.3g及びジエチ

*造例6の(2)で得られた各種重合体について耐熱性及び密着性の比較を行った。耐熱性試験は、示差熱分析(DTA)測定を行い各重合体のガラス転移温度(T_g)を求めることにより行った。又、基板密着性試験は、下記組成のレジスト材料を調製した後、後述する如くしてパターン形成を行い、その結果を肉眼により観察、比較することにより行った

※表1の結果から、フェノール性の水酸基を有するモノマー単位を構成単位として含有する重合体〔製造例1の(2)及び製造例6の(2)〕からなるレジスト材料は、それを有さない重合体〔製造例1の(1)及び製造例6の(1)〕からなるレジスト材料に比して、耐熱性及び基板密着性に優れていることが判る。

【0047】実施例 1.

下記の組成から成るレジスト材料を調製し、これを用いて実験例2と同様にしてパターン形成を行った。

【表2】

レングリコールジメチルエーテルを13.7g含んでなるレジスト材料を調製し、これを用いて実験例2と同様にしてパターン形成を行い、表2に示す結果を得た。

表2

実施例	重合体の 由来	酸発生剤 の由来	露光エネ ルギー量 (mJ/cm ²)	ポストベ ーク条件 (℃, sec)	基板 密着性	溶解性係 (μ nL/S)
2	製造例1	製造例10	25	100, 90	良好	0.30
3	製造例3	製造例10	29	100, 90	良好	0.45
4	製造例4	製造例10	32	100, 90	良好	0.50
5	製造例2	製造例9	12	110, 90	良好	0.35
6	製造例5	製造例9	12	110, 90	良好	0.35
7	製造例5	製造例10	24	100, 90	良好	0.35
8	製造例1	製造例11	15	90, 90	良好	0.40
9	製造例1	製造例12	15	90, 90	良好	0.40
10	製造例2	製造例9	22	100, 90	良好	0.30
11	製造例7	製造例9	12	110, 90	良好	0.50
12	製造例1	製造例13	18	100, 90	良好	0.30
13	製造例1	製造例9	15	110, 90	良好	0.30
14	製造例8	製造例10	25	100, 90	良好	0.30
15	製造例8	製造例7	20	100, 90	良好	0.30
16	製造例6	製造例13	20	100, 90	良好	0.35
17	製造例1	製造例15	25	90, 90	良好	0.35
18	製造例1	製造例14	12	100, 90	良好	0.35
19	製造例1	製造例18	18	100, 90	良好	0.35
20	製造例1	製造例17	30	80, 90	良好	0.40

表2の結果から、本発明のレジスト材料を使用してパターン形成を行った場合には、サブミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られることが判る。尚、実施例2～4の結果から、製造例1により得られた重合体を含んでなるレジスト材料を使用してパターン形成を行った場合には、他の2つの製法で得られた同種の重合体（製造例3及び4）を含んでなるレジスト材料に比して、少ない露光エネルギー量でより微細なパターンが容易に得られることが判る。

【発明の効果】

【0049】以上述べたことから明らかな如く、本発明のレジスト材料を300nm以下の光源例えば遠紫外光（Deep UV）、例えばKrFエキシマレーザ光（248.4nm）等の露光用レジスト材料として用いた場合には、サブミクロンオーダーの形状の良い微細なパターンが容易に得られる。従って本発明は、半導体産業等に於ける超微細パターンの形成にとって大きな価値を有するものである。

【0050】尚、本発明のレジスト材料は遠紫外光、K

rFエキシマレーザ光を利用したパターン形成に特に効果を発揮するが、i線光、電子線、X線等を利用したパターン形成に於いても充分使用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

【0051】図1は、本発明のレジスト材料を用いたボジ型パターン形成方法の工程断面図である。

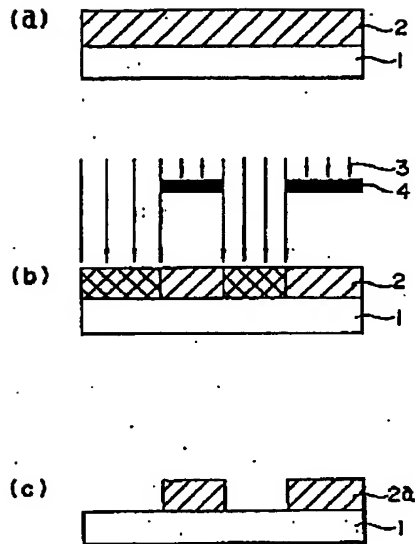
【図2】

【0052】図2は、実験例1で得られた各レジスト材料膜の紫外線分光曲線図を示す。

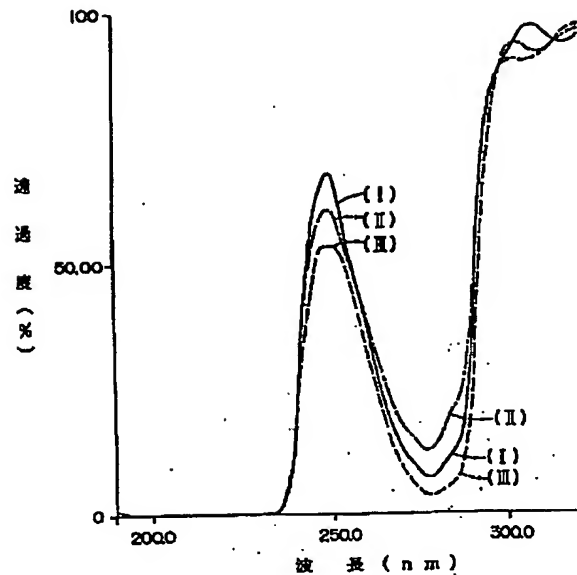
【符号の説明】

【0053】1・・・基板、2・・・本発明化合物を含有するレジスト材料膜、3・・・KrFエキシマレーザ光、4・・・マスク、2a・・・樹脂パターン、I・・・製造例1で得た重合体を用いて得られたレジスト材料膜の紫外線分光曲線、II・・・製造例3で得た重合体を用いて得られたレジスト材料膜の紫外線分光曲線、III・・・製造例4で得た重合体を用いて得られたレジスト材料膜の紫外線分光曲線。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成3年4月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項11】 化1で示される重合体が、p-tert-ブトキシシチレンを重合させた後、適当な酸を用いて任意の割合でR1を脱離させて得られる重合体である、請求項1に記載のレジスト材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

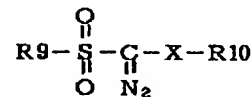
【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明で用いられる酸発生剤としては、文字通り露光により酸を発生する感光性化合物でフォトレジストパターン形成に悪影響を及ぼさないものであれば何れにても良いが、本発明に於て特に好ましい酸発生剤としては、例えば、下記化6、化11、化13又は化14で表わされる化合物が挙げられる。

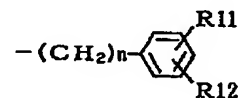
・化6

【化6】



【式中、R9及びR10は夫々独立して炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数1～10のハロアルキル基又は化7

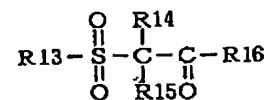
【化7】



（式中、R11及びR12は夫々独立して水素原子、炭素数1～5の低級アルキル基又は炭素数1～5のハロアルキル基を表わし、nは0又は自然数を表わす。）で示される基を表わし、Xはカルボニル基、カルボニルオキシ基又はスルホニル基を表わす。】

・化11

【化11】



【式中、R13は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状

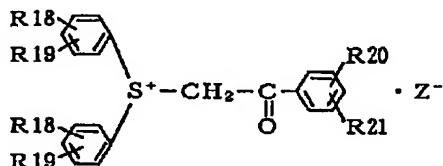
のアルキル基、トリフルオロメチル基又は化12
【化12】



(式中、R17は水素原子又はメチル基を表わす。)で示される基を表わし、R14及びR15は夫々独立して水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基を表わし、R16は炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、アルキル置換フェニル基、アルコキシ置換フェニル基又はアルキルチオ置換フェニル基を表わす。]

・化13

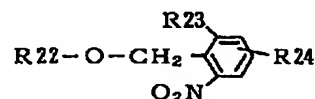
【化13】



(式中、R18、R19、R20及びR21は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基又は炭素数1～10のアルコキシ基を表わし、Z-はパークロレートイオン、p-トルエンスルホネートイオン又はトリフルオロメタンスルホネートイオンを表わす。)

・化14

【化14】



(式中、R22はトリクロルアセチル基、p-トルエンスルホニル基、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメタンスルホニル基を表わし、R23及びR24は夫々独立して水素原子、ハロゲン原子又はニトロ基を表わす。)

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平2-19617
(32)優先日 平2(1990)1月30日
(33)優先権主張国 日本(JP)
(31)優先権主張番号 特願平2-329552
(32)優先日 平2(1990)11月30日
(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 大野 圭二
埼玉県川越市市場1633番地 和光純薬工業
株式会社東京研究所内